

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-146610

(43) 公開日 平成8年(1996)6月7日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/039	5 0 1		
	7/004	5 0 3		
	7/033			

H 0 1 L 21/ 30      5 0 2 R  
5 6 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 FD (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-309903	(71) 出願人	000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(22) 出願日	平成6年(1994)11月17日	(71) 出願人	000005223 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
		(72) 発明者	松野 修吾 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 日 本ゼオン株式会社内
		(72) 発明者	杉本 達也 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 西川 繁明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物及びそれを用いたパターン形成方法

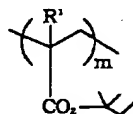
## (57) 【要約】

【目的】 感度、解像性、耐エッチング性などのレジスト特性に優れていると共に、特にパターン形状に優れたレジスト組成物、及び該レジスト組成物を用いたパターン形成方法を提供すること。

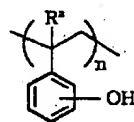
【構成】 [A] 下記一般式1で表される構造単位と一般式2で表される構造単位を含有する重合体、及び

[B] 活性化放射線に照射されると酸を生成する放射線感応性成分を含むことを特徴とするレジスト組成物、及び該レジスト組成物を用いたパターン形成方法。

【化1】



(1)



(2)

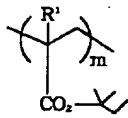
これらの式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4の置換アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、及びニトロ基から選ばれる。m及びnは、重合体中の各構造単位の割合を表し、全構造単位の割合の合計を1としたとき、0.1 ≤ m ≤ 0.7で、0.1 ≤ n ≤ 0.8である。

【化2】

## 【特許請求の範囲】

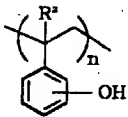
【請求項1】 [A] 下記一般式1で表される構造単位と一般式2で表される構造単位を含有する重合体、及び [B] 活性化放射線に照射されると酸を生成する放射線感応性成分を含むことを特徴とするレジスト組成物。

## 【化1】



(1)

## 【化2】



(2)

これらの式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4の置換アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、及びニトロ基から選ばれる。 $m$ 及び $n$ は、重合体中の各構造単位の割合を表し、全構造単位の割合の合計を1としたとき、 $0.1 \leq m \leq 0.7$ で、 $0.1 \leq n \leq 0.8$ である。

【請求項2】 (1) 基板上に、請求項1記載のレジスト組成物を塗布する工程、(2) 塗布したレジスト組成物中に含まれる溶剤を乾燥・除去する工程、(3) このようにして形成されたレジスト膜に活性化放射線を照射して露光する工程、及び(4) 露光後に現像する工程を含むパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、感放射線レジスト組成物に関し、さらに詳しくは、エキシマレーザーなどの遠紫外線、X線、電子線などの荷電粒子線といった活性化放射線を用いる半導体素子の超微細加工に有用なレジスト組成物、及びそれを用いたパターン形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体素子を製造する場合、シリコンウエハ表面にレジストを塗布して感光膜をつくり、該感光膜に光を照射して潜像を形成し、次いで、それを現像してネガまたはポジの画像を形成するリソグラフィ技術によって画像(パターン)を形成している。ところで、近年、IC、LSI、さらにはVLSIへと半導体の高集積化、高密度化、小型化に伴って、 $0.5 \mu m$ 以下の微細パターンを形成する技術が要求されている。しかしながら、近紫外線、可視光線を用いる従来のリソグラフィでは、精度よく $0.5 \mu m$ 以下の微細パターンを形成することは極めて困難であり、歩留りの低下も著しい。

【0003】このため、波長 $350 \sim 450 nm$ の近紫外線光を利用する従来のフォトリソグラフィーにかえて、露光の解像度を高めるために、波長の短い遠紫外線(短波長紫外線)、クリプトンフッ素レーザー(KrFエキシマレーザー光;波長 $248 nm$ )や電子線などを用いるリソグラフィ技術が研究されている。従来の近紫外線光を利用するリソグラフィには、基材高分子としてノボラック樹脂が使用されている。ところが、ノボラック樹脂は、波長 $350 \sim 450 nm$ の紫外線光に対する透過率は良好なものの、それより短波長の遠紫外線やKrFエキシマレーザー光に対しては透過率が極端に悪化するため、充分な感度が得られないとか、パターン形状が悪いといった問題点がある。透過率の悪さを改良する目的で、基材高分子としてポリビニルフェノール誘導体を用いる化学増幅系レジストが検討されている(特公平2-27660号公報)が、それでもパターン形状や解像性については、要求性能を十分に満足させるには至っていない。

【0004】最近、透過率の向上を目的として、水素添加ポリビニルフェノール誘導体を基材高分子として用いる方法が提案されている(特開平5-249878号公報など)。この方法によれば、解像性はかなり改善されるものの、パターン形状に難点があり、特に低反射基板上でスソ引きパターン形状が形成され易いという問題点がある。即ち、基材高分子として水素添加ポリビニルフェノール誘導体を用いると、基板上に形成されたパターン化されたラインの断面形状が垂直ではなく、基板に対してスソ引き状に広がった形状になり易く、基板が低反射性の表面の場合に、特に著しい。したがって、パターン形状については、さらなる改善が求められている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、感度、解像性、耐エッチング性などのレジスト特性に優れていると共に、特にパターン形状に優れ、エキシマレーザーなどの遠紫外線や、X線、電子線などの荷電粒子線等の放射線を用いる半導体素子の超微細加工に有用なレジスト組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、前記レジスト組成物を用いたパターン形成方法を提供することにある。

【0006】発明者らは、前記従来技術の問題点を解決すべく鋭意研究した結果、基材高分子として、 $t$ -アミル基を導入した(メタ)アクリレートに由来する構造単位とビニルフェノール(即ち、ヒドロキシステレン)化合物に由来する構造単位とを含有する重合体を用い、これを酸発生剤と組み合わせると、基板上にスソ引きのないパターン化されたラインを形成できるレジスト組成物が得られることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

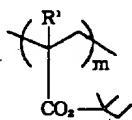
## 【0007】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれ

ば、〔A〕下記一般式1で表される構造単位と一般式2で表される構造単位を含有する重合体、及び〔B〕活性化放射線に照射されると酸を生成する放射線感応性成分を含むことを特徴とするレジスト組成物が提供される。

【0008】

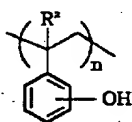
〔化3〕



(1)

【0009】

〔化4〕



(2)

これらの式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4の置換アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、及びニトロ基から選ばれる。 $m$ 及び $n$ は、重合体中の各構造単位の割合を表し、全構造単位の割合の合計を1としたとき、 $0.1 \leq m \leq 0.7$ で、 $0.1 \leq n \leq 0.8$ である。

【0010】また、本発明によれば、(1)基板上に、前記のレジスト組成物を塗布する工程、(2)塗布したレジスト組成物中に含まれる溶剤を乾燥・除去する工程、(3)このようにして形成されたレジスト膜に活性化放射線を照射して露光する工程、及び(4)露光後に現像する工程を含むパターン形成方法が提供される。基板としては、シリコンウエハなどの汎用の基板のほか、基板上に、 $\alpha$ -カーボン、 $SiON$ 、 $Si_3N_4$ 、 $BPSG$ 、 $TiN$ などの層を設けたものも含まれる。

【0011】以下、本発明について詳述する。

#### 重合体〔A〕

本発明で用いられる重合体〔A〕は、前記一般式1及び2で表される構造単位を含有する重合体である。この重合体は、ブロック共重合体であっても、ランダム共重合体であってもよい。また、この重合体は、前記構造単位1及び2以外の構造単位をさらに含むものであってもよい。重合体〔A〕の重量平均分子量は、下限が通常1,000、好ましくは2,000であり、上限は通常100,000、好ましくは200,000である。この範囲をはずれると解像性が低下することがある。したがって、重量平均分子量の範囲は、通常、1,000～100,000、好ましくは2,000～200,000である。

【0012】一般式1及び2において、 $R^1$ 及び $R^2$ の具体例としては、水素原子；メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $s$ -ブチル

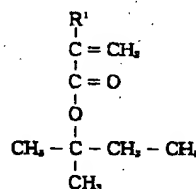
基、 $t$ -ブチル基などの炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルキル基のひとつ以上の水素原子がハロゲン原子、アルコキシ基等で置換された置換アルキル基；フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子；シアノ基；及びニトロ基が挙げられる。

【0013】一般式1及び2で表される各構造単位の割合は、それぞれ $m$ 及び $n$ で表され、重合体中の全構造単位の割合の合計を1としたとき、 $0.1 \leq m \leq 0.7$ で、かつ、 $0.1 \leq n \leq 0.8$ の関係を満足するものである。各構造単位の割合は、モル比を基準とするものである。一般式1で表される構造単位の割合 $m$ が少ないと、感度と解像性の低下、パターン形状の悪化を招き、逆に、多すぎると、耐エッチング性が低下し、いずれの場合も好ましくない。一般式1で表される構造単位の割合 $m$ は、全構造単位の割合の合計を1としたとき、下限が0.1、好ましくは0.3であり、上限が0.7、好ましくは0.6である。一般式2で表される構造単位の割合 $n$ が少ないと、耐エッチング性が低下し、逆に、多すぎると、現像液に対するレジスト未露光部の溶解性が増大するため、いずれの場合も好ましくない。一般式2で表される構造単位の割合 $n$ は、全構造単位の割合の合計を1としたとき、下限が0.1、好ましくは0.3であり、上限が0.8、好ましくは0.7である。

【0014】また、本発明の効果を損なわない範囲において、一般式1及び2で表される構造単位以外の構造単位（以下、その他の構造単位という）が重合体中に存在していてもよい。その他の構造単位の割合は、重合体中の全構造単位の割合の合計を1としたとき、通常、0.2以下、好ましくは0.1以下である。本発明で基材高分子成分として用いられる前記一般式1及び2式で表される構造単位を含有する重合体は、常法にしたがって合成することができる。具体的には、一般式(I)で表される $t$ -アミル（メタ）アクリレートと、

【0015】

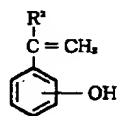
〔化5〕



(I)

一般式(II)で表されるヒドロキシスチレン系単量体【0016】

〔化6〕



(II)

と、必要に応じて、その他の構造単位を与える単量体を共重合させる方法が挙げられる。なお、一般式(I)及び(I I)において、 $R^1$ 及び $R^2$ は、一般式1及び2におけるのと同じである。

【0017】一般式(I)で表される単量体としては、例えば、 $t$ -アミルメタクリレート及び $t$ -アミルアクリレートなどが挙げられる。一般式(I I)で表される単量体としては、例えば、4-ヒドロキシスチレン、3-ヒドロキシスチレン、2-ヒドロキシスチレン、 $\alpha$ -メチル-4-ヒドロキシスチレン、 $\alpha$ -メチル-3-ヒドロキシスチレン、 $\alpha$ -メチル-2-ヒドロキシスチレン、4-ヒドロキシ-3-メチルスチレンなどを挙げることができる。

【0018】その他の構造単位を与える単量体としては、例えば、4-( $t$ -ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン、3-( $t$ -ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン、2-( $t$ -ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン、4-( $t$ -アミルオキシカルボニルメチルオキシ)スチレン、3-( $t$ -アミルオキシカルボニルメチルオキシ)スチレン、2-( $t$ -アミルオキシカルボニルメチルオキシ)スチレン、4-(1,1-ジメチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ)スチレン、3-(1,1-ジメチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ)スチレン、2-(1,1-ジメチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ)スチレン、4-(3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ)スチレン、3-(3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ)スチレン、2-(3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ)スチレン、4-(1-メチルシクロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシ)スチレン、3-(1-メチルシクロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシ)スチレン、4-(アダマンチルオキシカルボニルメチルオキシ)スチレン、3-(アダマンチルオキシカルボニルメチルオキシ)スチレン、4-( $t$ -ブトキシカルボニルメチルオキシベンジルオキシ)スチレンなどのスチレン誘導体やこれらの $\alpha$ -メチルスチレン誘導体；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸 $t$ -ブチル、(メタ)アクリル酸1-メチルシクロヘキシルなどの(メタ)アクリル酸エステル類が挙げられる。

【0019】本発明で用いる重合体の具体例としては、 $t$ -アミルメタクリレート/4-ヒドロキシスチレン共重合体、 $t$ -アミルアクリレート/4-ヒドロキシスチレン共重合体、 $t$ -アミルメタクリレート/4-ヒドロキシスチレン/4-(アダマンチルオキシカルボニルメチルオキシ)スチレン共重合体、 $t$ -アミルメタクリレート/4-ヒドロキシスチレン/1-メチルシクロヘキシルメタクリレート共重合体、 $t$ -アミルアクリレート

/4-ヒドロキシスチレン/1-メチルシクロヘキシルメタクリレート共重合体、 $t$ -アミルメタクリレート/4-ヒドロキシスチレン/1,1-ジメチル-2-ブテニルメタクリレート共重合体、 $t$ -アミルアクリレート/4-ヒドロキシスチレン/2-ブチニルメタクリレート共重合体、 $t$ -アミルメタクリレート/4-ヒドロキシスチレン/3-メチル-2-ブテニルメタクリレート共重合体などが例示される。また、本発明の共重合体のGPC分析による重量平均分子量( $M_w$ )/数平均分子量( $M_n$ )で表される分散度( $M_w/M_n$ )は、好ましくは1.2~1.6、より好ましくは1.3~1.5である。

#### 【0020】酸発生剤[B]

本発明において用いられる酸発生剤(以下、PAGという)は、活性化放射線に露光されるとブレンステッド酸またはルイス酸を発生する物質であれば特に制限はない。PAGの具体例としては、オニウム塩、ハロゲン化有機化合物、キノンジアジド化合物、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ビス(スルホニル)ジアゾメタン系化合物、 $\alpha$ -カルボニル- $\alpha'$ -スルホニルジアゾメタン系化合物、スルホン化合物、有機酸エステル化合物、有機酸アミド化合物、有機酸イミド化合物などが挙げられる。オニウム塩としては、例えば、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ジフェニルヨードニウムトリフレートなどのヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウムトリフレートなどのスルホニウム塩、ホスホニウム塩、アルソニウム塩、オキシニウム塩などが挙げられる。

【0021】ハロゲン化有機化合物としては、例えば、ハロゲン含有オキサジアゾール系化合物、ハロゲン含有トリアジン系化合物、ハロゲン含有アセトフェノン系化合物、ハロゲン含有ベンゾフェノン系化合物、ハロゲン含有スルホキサイド系化合物、ハロゲン含有スルホン系化合物、ハロゲン含有チアゾール系化合物、ハロゲン含有オキサゾール系化合物、ハロゲン含有トリアゾール化合物、ハロゲン含有2-ピロン系化合物、その他ハロゲン含有ヘテロ環状化合物、ハロゲン含有脂肪族炭化水素化合物、ハロゲン含有芳香族炭化水素化合物、スルフェニルハライド化合物などが挙げられる。より具体的には、例えば、トリス(2,3-ジブロモプロピル)ホスフェート、トリス(2,3-ジブromo-3-クロロプロピル)ホスフェート、テトラブロモクロロブタン、ヘキサクロロベンゼン、ヘキサブromoベンゼン、ヘキサブromoシクロデカン、ヘキサブromoビフェニル、アリルトリブromoフェニルエーテル、テトラクロロビスフェノールA、テトラブromoビスフェノールA、テトラクロロビスフェノールAのビス(クロロエチル)エーテル、テトラブromoビスフェノールAのビス(ブromoエチル)エーテル、ビスフェノールAのビス(2,3-ジクロロプロピル)エーテル、ビスフェノールAのビス(2,3-ジブromoプロピル)エーテル、テトラクロロビスフェノール

ルAのビス(2, 3-ジクロロプロピル)エーテル、テトラブロモビスフェノールAのビス(2, 3-ジプロモプロピル)エーテル、テトラクロロビスフェノールS、テトラブロモビスフェノールS、テトラクロロビスフェノールSのビス(クロロエチル)エーテル、テトラブロモビスフェノールSのビス(プロモエチル)エーテル、ビスフェノールSのビス(2, 3-ジクロロプロピル)エーテル、ビスフェノールSのビス(2, 3-ジプロモプロピル)エーテル、トリス(2, 3-ジプロモプロピル)イソシアヌレート、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモフェニル)プロパン、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3, 5-ジプロモフェニル]プロパンなどのハロゲン系難燃剤や、ジクロロジフェニルトリクロロエタン、ペンタクロロフェノール、2, 4, 6-トリクロロフェニル-4'-ニトロフェニルエーテル、2, 4-ジクロロフェニル、3'-メトキシ-4'-ニトロフェニルエーテル、2, 4-ジクロロフェノキシ酢酸、4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、1, 1-ビス(4-クロロフェニル)エタノール、1, 1-ビス(4-クロロフェニル)-2, 2, 2-トリクロロエタノール、2, 4, 4', 5-テトラクロロジフェニルスルフィド、2, 3, 4', 5-テトラクロロジフェニルスルホンなどの有機クロロ系農薬などが挙げられる。

【0022】キノンジアジド化合物の具体例としては、1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 1-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 1-ベンゾキノンジアジド-5-スルホン酸エステルのようなキノンジアジド誘導体のスルホン酸エステルや、1, 2-ベンゾキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸クロライド、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸クロライド、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸クロライド、1, 2-ナフトキノン-1-ジアジド-6-スルホン酸クロライド、1, 2-ベンゾキノン-1-ジアジド-5-スルホン酸クロライド等のキノンジアジド誘導体のスルホン酸クロライドなどが挙げられる。

【0023】 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ビス(スルホニル)ジアゾメタン系化合物としては、未置換、対称的にまたは非対称的に置換されたアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、芳香族基、またはヘテロ環状基を有する $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ビス(スルホニル)ジアゾメタンなどが挙げられる。 $\alpha$ -カルボニル- $\alpha'$ -スルホニルジアゾメタン系化合物の具体例としては、未置換、対称的にまたは非対称的に置換されたアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、芳香族基、またはヘテロ環状基を有する $\alpha$ -カルボニル- $\alpha'$ -スルホニルジアゾメタンなどが挙げられる。

【0024】スルホン化合物の具体例としては、未置

換、対称的にまたは非対称的に置換されたアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、芳香族基、またはヘテロ環状基を有するスルホン化合物、及びジスルホン化合物などが挙げられる。有機酸エステルとしては、例えば、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル、リン酸エステルなどが挙げられる。有機酸アミドとしては、例えば、カルボン酸アミド、スルホン酸アミド、リン酸アミドなどが挙げられる。有機酸イミドとしては、例えば、カルボン酸イミド、スルホン酸イミド、リン酸イミドなどが挙げられる。

【0025】これらのPAGは、単独で使用しても、あるいは2種類以上を組み合わせ用いてもよい。これらのPAGの配合割合は、本発明で用いる重合体[A]100重量部に対して、通常、0.01~50重量部、好ましくは0.2~30重量部である。この配合割合が、0.01重量部未満ではパターン形成が極めて困難となり、50重量部を越えると現像残が発生し易くなったり、パターン形状が悪化するなどの問題が生じるため、いずれの場合もレジストの性能上、好ましくない。

#### 【0026】その他の成分

本発明において、前記重合体とPAGとを含むレジスト組成物は、通常、溶剤に溶解させて用いる。溶剤は、一般にレジスト組成物用の溶剤として使用されているものを用いることができる。溶剤の具体例としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノンなどのケトン類；*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*t*-ブタノール、シクロヘキサノールなどのアルコール類；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどのアルコールエーテル類；ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類； $\alpha$ -オキシプロピオン酸メチル、 $\alpha$ -オキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチルなどのオキシカルボン酸エステル類；セロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテートなどのセロソルブエステル類；プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどのプロピレングリコール類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどのジエ

10

20

30

40

50

チレングリコール類；トリクロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-メチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどの極性溶媒などが挙げられる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、あるいは2種類以上を組み合わせて用いることができる。これらの溶剤は、レジスト組成物の各成分を均一に溶解するに足る量で用いる。

【0027】本発明のレジスト組成物には、添加剤として一般に使用されているもの、例えば、界面活性剤、保存安定剤、増感剤、ストリーション防止剤、低分子フェノール化合物など、相溶性のある添加剤を含有させることができる。本発明のレジスト組成物において、前記一般式1及び2で表される構造単位を有する重合体は、活性化放射線の照射によりPAGから生成する酸の作用を受けて、被照射部分の溶解度が変化する。本発明のレジスト組成物は、アルカリ現像液を用いることにより、ポジ型レジストとして作用する。一般式1及び2で表される構造単位を重合体中に存在させることにより、耐ドライエッチング性、解像性、溶解抑制効果などのレジスト特性が向上し、主に一般式1で表される構造単位は、低反射基板上でのスソ引きパターンの解消に有効である。

【0028】本発明のレジスト組成物は、アルカリ現像液として、通常、アルカリ水溶液を用いる。アルカリ水溶液の具体例としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニウムなどの無機アルカリの水溶液；エチルアミン、プロピルアミンなどの第一アミン類の水溶液；ジエチルアミン、ジプロピルアミンなどの第二アミンの水溶液；トリメチルアミン、トリエチルアミンなどの第三アミンの水溶液；ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルコールアミン類の水溶液；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシドなどの第四級アンモニウムヒドロキシドの水溶液などが挙げられる。また、必要に応じて、上記アルカリ水溶液に、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールなどの水溶性有機溶媒、界面活性剤、樹脂（重合体）の溶解抑制剤などを添加することができる。

#### 【0029】パターン形成方法

本発明のレジスト組成物を用いて、パターンを形成するには、基板上に、前記のレジスト組成物を塗布した後、レジスト組成物中に含まれる溶剤を乾燥・除去し、次いで、形成されたレジスト膜に活性化放射線を照射して露光し、現像すればよい。基板上に塗布したレジスト組成

物（膜）は、露光前及び露光後に熱処理（バーク）を行うことが好ましい。より具体的には、本発明のレジスト組成物を溶剤に溶解させてレジスト溶液を調製する。このレジスト溶液を基板表面に塗布し、次いで、溶剤を乾燥除去してレジスト膜を形成する。基板としては、シリコンウエハや、表面に $\alpha$ -カーボン、SiON、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、BPSG、TiN等の層を設けた基板を挙げることができる。 $\alpha$ -カーボン、SiON、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、TiNなどの層は、低反射膜である。レジスト溶液の塗布方法としては、特に、スピンコーティングが奨用される。

【0030】このようにして得られたレジスト膜にパターンを形成させるために、露光するが、露光で用いられる露光源としては、遠紫外線、KrFエキシマレーザー光、X線、電子線などの活性化放射線が挙げられる。一般に、露光後に熱処理（露光後バーク）を行うことで、膜保護反応を終結させる。露光後は、常法により現像する。本発明のパターン形成方法によれば、パターン化されたラインの断面形状が垂直であり、従来のいわゆるスソの広がったテーパー状の形状になる問題点を克服することができる。

#### 【0031】

【実施例】以下に参考例、合成例、及び実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、各例中の部及び％は、特に断りのない限り重量基準である。

#### 【0032】[合成例1]

t-アミルメタクリレート/4-ヒドロキシスチレン共重合体 (a)

4-ヒドロキシスチレン72.1g (0.60mol)、t-アミルメタクリレート18.7g (0.12mol)、アゾビスイソブチロニトリル1.5g (0.009mol)、及びジオキサン150mlを500mlのフラスコに仕込み、窒素気流下、80℃で20時間攪拌を行った。得られた反応液を5リットルのキシレン中に投入し、生じた沈殿を濾過した。得られた固形分をジエチルエーテル200mlに溶解させ、3リットルのn-ヘキサンに投入し、生じた沈殿を濾過した（再沈操作）。この再沈操作を3回繰り返した後、乾燥し、22.7gのt-アミルメタクリレート/4-ヒドロキシスチレン共重合体を得た。得られた共重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）による分析の結果、重量平均分子量（Mw）が5,400、Mw/Mn=1.40であった。また、<sup>1</sup>H-NMRスペクトル解析の結果、t-アミルメタクリレート/4-ヒドロキシスチレンの重合比率は、35/65（モル比）であった。

#### 【0033】[合成例2]

t-アミルメタクリレート/4-ヒドロキシスチレン共重合体 (b)

合成例1の各モノマー成分の仕込比を変え、Mw=6,

000、 $M_w/M_n=1.41$ 、 $^1H$ -NMRスペクトル解析による重合比率45/55（モル比）の $t$ -ブチルメタクリレート/4-ヒドロキシスチレン共重合体を得た。

【0034】【参考例1】

$t$ -ブチルメタクリレート/4-ヒドロキシスチレン共重合体

4-ヒドロキシスチレン72.1g (0.60mol)、 $t$ -ブチルメタクリレート17.1g (0.12mol)、アソビスイソブチロニトリル1.5g (0.008mol)、及びジオキサン150mlを500mlのフラスコに仕込み、窒素気流下、80℃で20時間撹拌を行った。得られた反応液を5リットルのキシレンに投入し、生じた沈殿を濾過した。得られた固形分をジエチルエーテル200mlに溶解させ、3リットルの $n$ -ヘキサンに投入し、生じた沈殿を濾過した（再沈操作）。この再沈操作を3回繰り返した後、乾燥し、26.3gの $t$ -ブチルメタクリレート/4-ヒドロキシスチレン共重合体を得た。得られた共重合体は、GPC分析の結果、 $M_w=5,130$ 、 $M_w/M_n=2.1$ であった。 $^1H$ -NMRスペクトル解析の結果、 $t$ -ブチルメタクリレート/4-ヒドロキシスチレンの重合比率は、33/67（モル比）であった。

【0035】【実施例1～2、比較例1】上記合成例1～2及び参考例1で合成した各共重合体100部、酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムトリプレート5部、フッ素系界面活性剤0.01部を乳酸エチル440部に溶解させ、0.1 $\mu$ mのポリテトラフルオロエチレン製フィルター（日本ミリポア社製）で濾過して、レジスト溶液を調製した。このレジスト溶液を低反射基板（アモルファスカーボン層を設けたシリコンウエハ）のアモルファスカーボン層上にスピンコートした後、110℃で90秒間のベークを行うことにより膜厚1.0 $\mu$ mのレジスト膜を形成した。このウエハをKrFエキシマレーザーステッパ（NA=0.45）とテスト用レチクルを用いて露光を行った。次いで、90℃で60秒間のベークを行った後、テトラメチルアンモニウムヒド\*

\*ロキシド水溶液（濃度2.38%）で1分間の浸漬現象を行い、ポジ型パターンを得た。

【0036】これらのレジスト膜の露光の適性化により得られた良好なパターンを示したときの解像性は、合成例1及び2で得た共重合体を用いた場合（実施例1及び2）には、いずれも21mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で0.3 $\mu$ mのライン&スペースを解像することができ、しかも、走査電子顕微鏡（SEM）による観察の結果、パターン化されたラインの断面にスソ引きは認められなかった。これに対して、参考例1で得た共重合体を用いた場合（比較例1）、19mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で0.80 $\mu$ mのライン&スペースを解像し、SEM観察によれば、ラインの断面にスソ引きが認められた。

【0037】パターンが形成された基板（シリコンウエハ）をドライエッチング装置（日電アネルバ社製、DEM451T）を用いて、パワー800W、圧力0.08 Torr、ガスCF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>、周波数13.56MHzでエッチングしたところ、合成例1及び2の共重合体を用いた各基板は、参考例1の共重合体を用いた基板と比較して、パターンのなかったところのみエッチングされ、良好なパターン形状が得られた。また、エッチング後のレジストパターンを観察すると、合成例1及び2の共重合体を用いた各基板は、ほぼエッチング前の形状を維持していた。

【0038】

【発明の効果】本発明によれば、感度、解像性、耐エッチング性、パターン形状などのレジスト特性に優れ、波長の短い遠紫外線やKrFエキシマレーザ光を用いるリソグラフィーに適したレジスト組成物が提供される。本発明のパターン形成方法によれば、低反射基板を用いた場合であっても、パターン化されたラインの断面形状が良好で、スソ引きのない良好なパターンを形成することができる。したがって、本発明のレジスト組成物及びパターン形成方法は、特に半導体素子の微細加工用ポジ型レジスト及び該レジストを用いたパターン形成に好適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.6

H01L 21/027

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72)発明者 田中 秀行

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号  
日本ゼオン株式会社内

(72)発明者 宮田 修一

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地  
富士通株式会社内